

509, 013

## (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003年10月9日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/082591 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B41M 5/00, B41J 2/01 王子5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/03870 (74) 代理人: 滝田 清暉, 外(TAKITA,Seiki et al.); 〒160-0021 東京都 新宿区 歌舞伎町2-41-12 岡埜ビル7階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2003年3月27日 (27.03.2003) (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) 国際出願の言語: 日本語 (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ: 特願2002-93328 2002年3月28日 (28.03.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子1-4-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 吉田 義雄 (YOSHIDA,Yoshio) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 遠藤 昭一 (ENDO,Shoichi) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 岩崎 和博 (IWASAKI,Kazuhiro) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 吉村 次郎 (YOSHIMURA,Jiro) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。

(54) Title: INK JET RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: インクジェット記録媒体

WO 03/082591 A1

(57) Abstract: An ink jet recording medium comprising a gas-permeable support and, superimposed thereon, a recording layer composed of a pigment and a binder, the pigment comprising  $\gamma$ -alumina having an average particle diameter of 8  $\mu$ m or less, the binder comprising polyvinyl alcohol and urethane resin of 10 to 50 °C glass transition temperature. The recording layer exhibits a surface image visibility of 20% or higher, and it can be formed by a cast coating method.

(57) 要約: 透気性を有する支持体上に、顔料として平均粒子径が8  $\mu$ m以下の $\gamma$ -アルミナと、バインダーとしてガラス転移温度が10 °C~50 °Cのウレタン樹脂とポリビニルアルコールを含有する記録層を設けてなるインクジェット記録媒体である。上記記録層の表面像鮮明度は20%以上である。前記記録層はキャストコート法によつて設けることが出来る。

## 明 細 書

## インクジェット記録媒体

5 技術分野

本発明はインクジェット記録媒体に関し、特に染料インクのみならず顔料インクによる印字にも適する上、製造時の連続操業性にも優れると共に銀塩写真並の光沢感が得られる、インクジェット記録用キャストコート紙に関する。

10 背景技術

一般にインクジェット記録方式は、種々の機構によってインクの小滴を吐出し、そのインク小滴を記録用紙上に付着させることにより、ドットを形成して記録を行うものである。従ってインクジェット記録方式はドットインパクトタイプの記録方式に比べて騒音がなく、またフルカラー化が容易である上、高速印字が可能であるなどの利点がある。一方、インクジェット記録に使用されるインクは、通常直接染料や酸性染料などを用いた水性インクであるため乾燥性が悪いという欠点がある。

最近では高解像度のデジタルビデオ、デジタルカメラ、スキャナーおよびパソコン用コンピューターの普及により、高精細の画像を取り扱う機会が多くなり、20 これらのハードコピーをインクジェットプリンターで出力する事が多くなっている。これに伴い、インクジェット記録用記録媒体に対する要求特性が多様化してきており、中でも銀塩写真並の光沢感を有する記録媒体に対する要望が高くなっている。

このようなインクジェット記録方式に用いられるインクジェット記録用紙に要求される特性としては、①インク乾燥速度が速いこと、②印字濃度が高いこと、③インクの溢れや滲みがないこと、更に、④インクを吸収することにより用紙が波打ちしないこと等が挙げられる。これらの特性を満たした高画質のインクジェット記録用紙を、キャストコート法により製造する方法は既に提案されている（特開昭62-95285号、同63-264391号、特開平2-274587

号、同5-59694号各公報等)。

これらの製造方法は、何れも、合成シリカを主成分とする顔料及び結着剤とからなる記録層を、塗工して未乾燥の湿潤状態にある塗工層を加熱された鏡面仕上げ面に圧着し、鏡面を写し取ると同時に乾燥させることによって形成させ、高光沢のキャストコート紙を得るものであるが、このようにしても最表層の光沢感が低く、銀塩写真並の光沢感を得ることが出来なかった。

一方、基紙の少なくとも一方の面に白色顔料等を添加した樹脂被覆層を有する樹脂被覆紙(いわゆるRCペーパー)上に、ポリビニルアルコールやゼラチン等の親水性バインダーと無機微粒子を含有する記録層を設けた、銀塩写真調のインクジェット記録用紙が提案されている(特開平10-119423号公報、特開平11-20306号公報等)。これらのインクジェット記録用紙は、透気性のない樹脂被覆紙を支持体として用いるため、塗工層側から原紙を通して非塗工面に水蒸気を抜いて蒸発乾燥させることが出来ないために、生産性が極めて低いという欠点があった。

また、一般にアルミナゾルと呼ばれるアルミナ水和物を含む化合物を用いた記録用紙が、例えば特開平5-124330号公報、特開平6-79967号公報、及び特開平11-91238号公報に開示されている。しかしながら、アルミナ水和物を含有する塗液の安定性が悪く、生産性に劣るという欠点があった。

従って、本発明の目的は、インクジェット記録特性が良好であると共に生産性の良い、銀塩写真並の光沢感を有するインクジェット記録用キャストコート紙を提供することにある。

### 発明の開示

本発明者らは、顔料として特定の結晶形および粒径を有するアルミナ、バインダーとしてウレタン樹脂エマルジョンとポリビニルアルコールを含有する記録層表面を、ポリビニルアルコールを凝固させる作用を有する液で処理した後、記録層が湿潤状態にあるうちに、加熱された鏡面ドラムにプレスロールを介して圧接させ、乾燥することにより、インクジェット記録特性が良好であると共に、銀塩写真並の光沢感を有するインクジェット記録用キャストコート紙を生産性良く得

られることを見いだした。

即ち本発明は、透気性を有する支持体上に、アルミナと樹脂エマルジョンおよびポリビニルアルコールを含有する塗工液を塗布してなる記録層を設けたインクジェット記録媒体であって、前記アルミナが平均粒子径 $8 \mu\text{m}$ 以下の $\gamma$ -アルミナであると共に、前記樹脂エマルジョンがガラス転移点温度 $10^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ のウレタン樹脂のエマルジョンであり、かつ前記記録層の表面の像鮮明度が $20\%$ 以上であることを特徴とするインクジェット記録媒体である。

本発明においては、特に前記ウレタン樹脂のエマルジョンがポリエステル系のカチオン性ウレタン樹脂エマルジョンであることが好ましく、又、 $\gamma$ -アルミナの平均粒子径は $1.0 \mu\text{m} \sim 4.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

更に、本発明における記録層は、塗工後で湿潤状態にある塗工層に、該塗工層中の前記ポリビニルアルコールを凝固する作用を有する処理液を塗布し、塗工層が湿潤状態にあるうちに、その層を加熱した鏡面ドラムの表面に圧着して乾燥することによって形成させた光沢層であることが好ましい。

15

### 発明を実施するための最良の形態

#### (支持体)

本発明で使用される支持体は、透気性を有する限りいずれのものでも使用することができるが、特に紙（塗工紙、未塗工紙等）を用いることが好ましい。該紙の原料パルプとしては、化学パルプ（針葉樹の晒または未晒クラフトパルプ、広葉樹の晒または未晒クラフトパルプ等）、機械パルプ（グランドパルプ、サーモメカニカルパルプ、ケミサーモメカニカルパルプ等）、脱墨パルプ等を単独で使用するか任意の割合で混合して使用することが可能である。また、前記紙のpHは、酸性、中性、アルカリ性のいずれでも良い。特に、紙の不透明度を向上させる上から、紙中には填料を含有させることが好ましい。この場合の填料としては、水和珪酸、ホワイトカーボン、タルク、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、酸化チタン、合成樹脂填料等の公知の填料を使用することができる。

#### (顔料)

本発明における記録層に使用される $\gamma$ 型結晶形アルミナは、公知の方法で製造

された擬ベーマイトまたはベーマイトを400℃～900℃の温度で加熱、焼成することによって得られる。このようにして製造されたγ型結晶形アルミナは、粉碎され分級されて、所望の粒径及び粒度分布範囲に調整される。

γ型結晶形アルミナは微少な鱗片状であるため、それを含有する塗工層と加熱した鏡面ドラムとの密着性が高く、ドラム表面の鏡面を写し取ることが容易であると推定される。またγ型結晶形アルミナは透明性が高いので、インクジェット記録した際の発色性が高いと推定される。更に、γ型以外の結晶構造のアルミナを用いた場合には、塗工層とキャストドラムとの密着性が低くなり、塗工層表面にドラム表面の鏡面を写し取りにくくなっていると推定される。

本発明に使用されるγ型結晶形アルミナの平均粒子径は8μm以下であることが必要であるが、特に1.0μm～4.0μmが好ましく、さらに好ましくは2.0μm～3.0μmである。平均粒子径が8μmを越えると、加熱した鏡面ドラム表面の鏡面を塗工層に十分に写し取ることが出来なくなり、光沢感の高い記録媒体を得ることが出来なくなる。また、平均粒子径が1.0μm未満であると、光沢感の高い記録媒体を得ることは可能であるが、インクジェットプリンターで記録した際のインク吸収性が低下するという傾向がある。

一方、上記γ-アルミナの粒度分布範囲は0.4μm～12.0μmであることが好ましい。0.4μm未満の粒子が多くなると、光沢感は高くなるがインク吸収性が劣る傾向となる。また12.0μmを越える粒子が含まれると、加熱した鏡面ドラム表面の鏡面を十分に写し取ることが出来なくなるので、光沢感の高い記録媒体を得ることが難しくなる。なお、上記の平均粒子径及び粒度分布範囲は、レーザー回析・散乱法で測定する。

さらに、記録層用の塗工液の塗工適性を向上させるという観点からは、比表面積が200m<sup>2</sup>/g以下、更に好ましくは160m<sup>2</sup>/g以下であることが好ましい。

顔料としては、光沢感を落とさない程度に他の顔料、例えばα型結晶のアルミナ、θ型結晶のアルミナ、合成シリカ、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、二酸化チタン、クレー、酸化亜鉛等をさらに併用しても良い。

(バインダー)

本発明における記録層には、結着剤としてウレタン樹脂及びポリビニルアルコールを含有する。

上記ウレタン樹脂を形成するウレタン樹脂エマルジョンは、ジオールまたはトリオールに代表されるポリオールと、ジイソシアネート、トリイソシアネート、  
5 テトライソシアネート等のイソシアネートや、ポリイソシアネートを反応させることによって得られる。

このようなウレタン樹脂エマルジョンとしては、例えば1, 6-ヘキサンジイソシアネート、1, 4-ブチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート等のジイソシアネート類と3-ブタンジオール、1, 10 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどのポリオール類と反応させて得るノニオン型ウレタン樹脂エマルジョン、イソシアネートとポリオール類の反応においてN-メチルジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-オレイルジエタノールアミン等の第三級窒  
15 素を有するアルカノールアミン類を添加して得られるカチオン性ウレタン樹脂エマルジョンが挙げられる。

本発明で使用するウレタン樹脂エマルジョンは、ガラス転移点温度が10°C～50°Cの範囲であるウレタン樹脂からなることが必要である。ガラス転移点温度が10°Cよりも低いと、キャストコートした際に光沢度の高いものが得られる一方、塗工層が加熱した鏡面ドラムに圧接される際に、塗工層の一部が欠落したり鏡面ドラムに接着するという問題が発生する。また、ガラス転移温度が50°Cを越えると、鏡面ドラムの表面を十分に写し取りにくくなるため、光沢感が低下する上インクジェットで記録した際の記録濃度も不十分となる。本発明においては、特にポリエステルポリオールを用いたポリエステル系のウレタン樹脂エマルジョンを使用することが、ガラス転移温度の調整を行うことが容易となるため好ましい。

また、本発明で使用するアルミナは、水に分散した際にカチオン性となるため、相溶性の観点からノニオン性またはカチオン性のバインダーが用いられるが、特にカチオン性のバインダーを用いることが好ましい。アルミナとの相溶性の観

点から、カチオン性ウレタン樹脂エマルジョンのカチオン化度は0. 6 m e q /g 以上であることが好ましい。カチオン化度が低いと記録層用の塗工液が増粘したり分離するので、塗工性が悪くなる。特に記録画像の発色性が優れるという点で、0. 7 m e q /g 以上であることが好ましい。又、カチオン化度が高くなり過ぎると結着剤としての機能が低下し、操業性が低下する傾向がある。このため、カチオン化度は0. 8 m e q /g 以下とすることが好ましい。

本発明で使用するウレタン樹脂エマルジョンは、これを皮膜（フィルム）にしたときの水に対する接触角が、滴下直後（0. 1秒）で50°以下であることが好ましい。接触角が小さいとインクジェット記録媒体でのインクの吸収性を損なうことがない。

一方、ポリビニルアルコールは凝固液と十分に反応すれば良く、鹼化度及び重合度については適宜選択することができる。本発明においては、上記ポリビニルアルコール以外にも、本発明の効果を損なわない範囲で、酸化澱粉、エステル化澱粉等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、カゼイン、ゼラチン、大豆タンパク、スチレンーアクリル樹脂及びその誘導体、スチレンーブタジエン樹脂ラテックス、アクリル樹脂エマルジョン、酢酸ビニル樹脂エマルジョン、塩化ビニル樹脂エマルジョン、ウレタン樹脂エマルジョン、尿素樹脂エマルジョン、アルキッド樹脂エマルジョン及びこれらの誘導体等を配合しても良い。また、記録層中の樹脂成分の配合量は、顔料100重量部に対して、5重量部～40重量部であることが好ましいが、必要な塗工層強度が得られる限り、特に上記範囲に限定されるものではない。記録層中のポリビニルアルコールとウレタン樹脂エマルジョン（固形分）は、顔料100重量部に対してそれぞれ2～30重量部の範囲であることが好ましい。この範囲であると、インクジェット記録媒体の光沢感とインク吸収性が共に優れる。

#### （処理液）

本発明においては、塗工液を塗工して設けた塗工層が湿潤状態にあるうちに、その塗工層上にポリビニルアルコールを凝固する作用を持つ処理液を塗布した後、その塗工層を加熱した鏡面に圧着し、光沢を付与して記録層（光沢層）とする

ことが好ましい。処理液を塗布する際に塗工層が乾燥状態であると鏡面ドラム表面を写し取ることが難しく、表面に微小な凹凸が多くなるので銀塩写真並の光沢感を得ることが困難となる。

処理液は、ポリビニルアルコールを凝固させる作用を持つ化合物を含有する水溶液である限り特に限定されることはないが、特に、ホウ酸とホウ酸塩とを含有する処理液が好ましい。ホウ酸とホウ酸塩とを混合して用いることにより、適度な固さに凝固した塗工層を得ることが容易となり、良好な光沢感を有するインクジェット記録用のキャストコート紙を得ることが出来る。また、ホウ酸塩及びホウ酸を混合すると、水に対するホウ酸の溶解度がホウ酸単独の場合よりも向上するのでホウ酸の使用可能範囲が広がり、これによってポリビニルアルコールの凝固状態の調整がし易くなる。

処理液中の、ホウ酸塩とホウ酸の配合比（ホウ酸塩／ホウ酸）は0.25／1～2／1の間であることが特に好ましい。ホウ酸塩／ホウ酸の配合比が0.25未満では、ホウ酸の割合が多くなりすぎて塗工層中のポリビニルアルコールの凝固が不十分となるため、凝固液付与ロールに軟凝固の塗工層が付着し、良好な記録層を得ることが出来ない。一方、ホウ酸塩／ホウ酸の配合比が2を越えると、塗工層中のポリビニルアルコールが凝固し過ぎるため、キャストコート紙表面の光沢感が低くなると共に光沢ムラが生じる。

本発明で用いられるホウ酸塩としては、例えばホウ砂、オルトホウ酸塩、二ホウ酸塩、メタホウ酸塩、五ホウ酸塩、および八ホウ酸塩があげられ、本発明では、これらの中から適宜選択して使用することが出来る。入手しやすいことと低コストの観点から、本発明では特にホウ砂を用いることが好ましい。処理液中のホウ酸塩及びホウ酸の濃度は、必要に応じて適宜調整すれば良い。処理液中のホウ酸塩及びホウ酸の濃度が高くなるとポリビニルアルコールが凝固し過ぎるので、光沢が劣る傾向となるだけでなく、処理液中に結晶が析出しやすくなり、処理液の安定性が悪くなる。

#### （像鮮明度）

本発明のインクジェット記録用紙の記録層表面における像鮮明度は20%以上であることが必要であり、25%以上であることが好ましい。像鮮明度が高いほど

ど光沢感が優れる。人間が目視で判断する光沢感の評価と鏡面光沢度との間の相関が明確ではない。従って、本発明においては目視評価と最も相関が高い像鮮明度を用いて評価した。像鮮明度は J I S K 7 1 0 5 に準じ、像鮮明度試験器で測定することが出来る。

5 (剥離剤)

記録層および凝固液には、必要に応じて剥離剤を添加することが出来る。添加する剥離剤の融点は 90 ~ 150°C であることが好ましく、特に 95 ~ 120°C であることが好ましい。上記の範囲であれば剥離剤の融点が鏡面仕上げの金属表面温度とほぼ同等であるため、剥離剤としての能力が最大限に発揮される。剥離剤は、上記の融点特性を有していれば特に限定されるものではない。特に好ましい剥離剤としては、ポリエチレン系のワックスエマルジョンがあげられる。

本発明における記録層を形成する塗工液や処理液には、必要に応じて顔料分散剤、保水剤、増粘剤、消泡剤、防腐剤、着色剤、耐水化剤、湿潤剤、蛍光染料、紫外線吸収剤、カチオン性高分子電解質等を適宜添加することができる。

15 支持体上に塗工液を塗布する方法としては、ブレードコーティング、エアナイフコーティング、ロールコーティング、ブラッシュコーティング、キスコーティング、スクイズコーティング、カーテンコーティング、ダイコーティング、バーコーティング、グラビアコーティング、コンマコーティング等の公知の塗工機を用いた塗工方法の中から適宜選択して使用することができる。処理液を塗布する方法としては、ロール、スプレー、カーテン方式等があげられるが、本発明では特にこれらの方に限定されるものではない。

記録層の塗工量は、原紙の表面を覆いかつ十分なインク吸収性が得られる範囲で任意に調整することができる。記録濃度及びインク吸収性を両立させる観点から、固形分換算で、片面当たり  $5 \sim 30 \text{ g/m}^2$  であることが好ましい。 $30 \text{ g/m}^2$  を超えると鏡面ドラムからの剥離性が低下し、塗工層が鏡面ドラムに付着するなどの問題を生じる。塗工量を多く必要とする場合には、支持体と記録層の間にアンダー層を設けても良い。

実施例

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定さ

れるものではない。又、特に断らない限り、以下に記載する「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を表す。

#### 実施例1.

叩解度が285m<sup>1</sup>の広葉樹晒クラフトパルプ（L-BKP）100部からなるパルプスラリーに、タルク10重量部、硫酸アルミニウム1.0重量部、合成サイズ剤0.1重量部、及び歩留向上剤0.02重量部を添加した。支持体を抄紙機で抄紙するに際し、片面当り固形分で2.5g/m<sup>2</sup>となるようにデンプンを両面に塗布して、坪量が142g/m<sup>2</sup>の原紙を得た。この原紙に、下記塗工液Aを、ブレードコーティングを用いて塗工量が8g/m<sup>2</sup>となるように片面に塗工し、140℃で送風乾燥した。次いで、塗工液Aを塗工した面に、ロールコーティングを用いて下記塗工液Bを20g/m<sup>2</sup>塗工し、塗工層が湿潤状態にあるうちに下記凝固液Cを塗布して塗工層を凝固させ、次いでプレスロールを介して、加熱した鏡面仕上げ面に塗工層を圧着してその塗工層表面に鏡面を写し取り、170g/m<sup>2</sup>のインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

塗工液A：顔料として、合成シリカ（ファインシールX-37：株式会社トクヤマ社製）100部にラテックス（LX438C：住友化学工業株式会社製の商品名）5部、ポリビニールアルコール（PVA117：株式会社クラレ社製の商品名）20部、及びサイズ剤（ポリマロン360：荒川化学工業株式会社製の商品名）を5部配合して、濃度20%の水性塗工液を調製した。

塗工液B：顔料として、平均粒径が2.4μmで粒度分布が0.38~8.0μmのγ-アルミナ（AKP-G015：住友化学工業株式会社製の商品名）100部、バインダーとして、重合度が2,400のポリビニールアルコールA（クラレ224：クラレ株式会社製の商品名）：重合度が2,600のポリビニールアルコールB（MA26GP：信越化学株式会社製の商品名）=1:1で合計10部、ガラス転移温度が43℃であるカチオン性ウレタン樹脂エマルジョン（F8570D2：第一工業製薬株式会社製の商品名）5部及び消泡剤0.2部を配合して、濃度が28%の塗工液を調整した。

凝固液C：ホウ砂/ホウ酸の配合比が0.25で、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>およびH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>換算の濃度を4%とし、離型剤（FL-48C：東邦化学工業社製）0.

2 %を配合して凝固液を調整した。

実施例2.

実施例1の塗工液Bで用いたγ-アルミナ100部の代わりに、平均粒径が3

. 3  $\mu\text{m}$ で粒度分布が0. 5~12. 0  $\mu\text{m}$ のγ-アルミナ(AKP-G020:

5 住友化学工業株式会社製の商品名)を100部用いたこと以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

実施例3.

実施例1の塗工液Bで用いたカチオン性ウレタン樹脂エマルジョン(F857

0 D2:第一工業製薬株式会社製の商品名)の添加量を15部としたこと以外

10 は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

実施例4.

実施例1の塗工液Bで用いたカチオン性ウレタン樹脂エマルジョン(F857

0 D2:第一工業製薬株式会社製の商品名)の添加量を30部としたこと以外

は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

15 比較例1.

実施例1の塗工液Bで用いたγ-アルミナ100部の代わりに、平均粒径が9

. 0  $\mu\text{m}$ で粒度分布が0. 45~30  $\mu\text{m}$ のγ-アルミナ(AKP-G15:住友

化学工業株式会社製の商品名)を100部用いたこと以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

20 比較例2.

実施例1の塗工液Bで用いたγ-アルミナ100部の代わりに、平均粒径が3

. 5  $\mu\text{m}$ で粒度分布が0. 4~13. 5  $\mu\text{m}$ のθ-アルミナ(AKP-G008:

住友化学工業株式会社製の商品名)を100部用いたこと以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

25 比較例3.

実施例1の塗工液Bで用いたカチオン性ウレタン樹脂エマルジョン(F857

0 D2:第一工業製薬株式会社製の商品名)を配合しなかったこと以外は、実

施例1と同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

比較例4.

実施例1の塗工液Bで用いたカチオン性ウレタン樹脂エマルジョン5部の代わりに、ガラス転移点温度が-18°Cであるカチオン性ウレタン樹脂エマルジョン(F 8559D:第一工業製薬株式会社製の商品名)を5部用いたこと以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

5 比較例5.

実施例1の塗工液Bで用いたカチオン性ウレタン樹脂エマルジョン5部の代わりに、ガラス転移点温度が70°Cであるカチオン性ウレタン樹脂エマルジョン(スーパーフレックス600:第一工業製薬株式会社製の商品名)を5部用いたこと以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

10 比較例6.

実施例1で得た原紙面に、ロールコーテーで下記塗工液Dを18g/m<sup>2</sup>塗工し、塗工層が湿潤状態にあるうちに、下記凝固液Eを用いて凝固させ、次いでプレスロールを介して加熱された鏡面仕上げ面に圧着して鏡面を写し取り、180g/m<sup>2</sup>のインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

15 塗工液D:顔料として、合成シリカ(ファインシールX-37:株式会社トクヤマ社製)100部にガラス転移点温度が6°Cであるアニオン性ウレタン樹脂エマルジョン(スーパーフレックス700:第一工業製薬株式会社製の商品名)30部、カゼイン溶液を7部、アンモニアを2部、及び離形剤(F L-48C:東邦化学工業社製)5部を配合して28%の塗工液を調整した。

20 凝固液E:凝固剤として蟻酸アンモニウム5部、インク定着剤(N 123:センカ工業株式会社製の商品名)5部、及び離形剤(F L-48C:東邦化学工業社製)0.5部を配合して10%の水溶液を調整した。

実施例1~4及び比較例1~6で得られたインクジェット記録用紙について、下記の方法で行った光沢感、像鮮明度およびインクジェット記録試験の結果を、25 製造時におけるキャスト塗工操業性と共に表1にまとめた。

(1) 操業性

キャストコーテーで塗工する際の、キャストドラム表面の汚れを目視で評価した

○ キャストドラム表面の汚れが無いもの

- △ キャストドラム表面が僅かに曇る
- × キャストドラム表面に塗工層の一部が付着している

#### (2) 光沢感

キャストコート紙表面の光沢感を目視で評価した。

- 5 ○ 透明感の高い光沢感であるもの
- △ 曇ったような光沢感であるもの
- × 光沢感が低いまたは塗工ムラがあるもの

#### (3) 像鮮明度

10 J I S K 7 1 0 5に準じて、写像性測定器（型番：I C M-1 D P、スガ試験機株式会社製）を用いて測定した。測定角度を45°とし、紙のMD方向を測定した。

#### (4) インクジェット記録試験

15 記録試験は、染料インクインクジェットプリンター（B J F 9 0 0：キヤノン株式会社製の商品名）を用いて所定のパターンを記録し、下記の基準によって評価した。

##### a、インク吸収性（ブリーディング）

赤色と緑色のべた部の境界における滲みを、目視で評価した。

- 色の境界部が明瞭に分かれているもの
- △ 色の境界部で、若干滲みがあるもの
- 20 × 色の境界部で、滲みが大きいもの

##### b、鮮やかさ

記録画像部の鮮やかさを目視で評価した。

- 鮮やか
- △ 若干鮮やかさが劣る
- 25 × 鮮やかに見えない

#### (5) ガラス転移点温度

ガラス転移点温度の測定は、動的粘弹性測定装置（RHEOGRAPH SOLID：東洋精機株式会社製の商品名）を用いて行った。

#### (6) カチオン化度

カチオン化度は、カチオン化度測定器 (METTLER TOLEDO TYP E DL 50 : METTLER社製の商品名) で測定した。適定は 1/1, 000 規定のポリビニル硫酸カリウム水溶液で行った。

#### (7) 接触角

5 接触角測定機 (DAT 1100 : Fibro社製の商品名) を用いて、イオン交換蒸留水 ( $5 \mu\text{l}$ ) に対する、滴下後 0.1 秒の接触角を測定した。

(表1)

	ウレタン		アルミナ			操業性	光沢感	像鮮明度 (%)	インク吸収性	鮮やかさ
	T <sub>g</sub> (°C)	カチオン化度 (meq/g)	結晶型	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )					
実施例1	43	0.77	$\gamma$	2.4	153	◎	◎	36.5	◎	◎
実施例2	43	0.77	$\gamma$	3.3	230	○	○	28.5	○	○
実施例3	43	0.77	$\gamma$	2.4	153	○	○	40.0	○	○
実施例4	43	0.77	$\gamma$	2.4	153	○	○	45.0	○	○
比較例1	43	0.77	$\gamma$	9	139	○	×	8.1	△	○
比較例2	43	0.77	$\theta$	3.5	72	○	×	7.5	△	×
比較例3	—	—	$\gamma$	2.4	153	○	△	18.7	△	○
比較例4	-18	0.48	$\gamma$	2.4	153	×	△	4.3	○	×
比較例5	70	0.61	$\gamma$	2.4	153	○	×	13.0	×	△
比較例6	6	アニオン性	—	—	—	△	△	5	○	△

表1 から明らかなように、実施例1～4 の本発明のインクジェット記録用紙では、操業性、光沢感、及び印字適性の全てにおいて高い評価が得られた。一方、平均粒子径が  $8 \mu\text{m}$  を越えるアルミナを用いた比較例1、 $\theta$  アルミナを用いた比較例2、記録層中にウレタン樹脂を配合していない比較例3、並びにウレタン樹脂のガラス転移点温度が本発明の範囲を超える比較例4 及び5 並びにアニオン性のウレタン樹脂を配合し、 $\gamma$ -アルミナを使用しなかった比較例6 では、いずれも像鮮明度が 20 % 未満となり、銀塩写真並の光沢感を得ることはできなかった。

#### 産業上の利用可能性

本発明のインクジェット記録媒体は、銀塩写真並の光沢感を有するだけでなく製造時の連続操業性にも優れており、高品位のインクジェット記録媒体を安価に20 提供できるので、産業上極めて有意義である。

## 請求の範囲

1. 透気性を有する支持体上に、アルミナと樹脂エマルジョンおよびポリビニルアルコールを含有する塗工液を塗布してなる記録層を設けたインクジェット記録媒体であつて、前記アルミナが平均粒子径  $8 \mu m$  以下の  $\gamma$ -アルミナであると共に、前記樹脂エマルジョンがガラス転移点温度  $10^{\circ}C \sim 50^{\circ}C$  のウレタン樹脂のエマルジョンであり、かつ前記記録層の表面の像鮮明度が  $20\%$  以上であることを特徴とするインクジェット記録媒体。  
5
2. 前記ウレタン樹脂エマルジョンのカチオン化度が  $0.6$  以上である請求項 1 に記載されたインクジェット記録媒体。  
10
3. 前記ウレタン樹脂エマルジョンが、皮膜化した後のフィルムの水に対する接触角が  $50^{\circ}$  以下である、請求項 1 に記載されたインクジェット記録媒体。  
15
4. 前記ウレタン樹脂のエマルジョンがポリエステル系のカチオン性ウレタン樹脂エマルジョンである、請求項 1 に記載されたインクジェット記録媒体。  
5. 前記  $\gamma$ -アルミナの平均粒子径が  $1.0 \mu m \sim 4.0 \mu m$  である、請求項 1 に記載されたインクジェット記録媒体。  
20
6. 前記  $\gamma$ -アルミナの粒径分布範囲が  $0.4 \sim 1.2 \mu m$  である、請求項 1 に記載されたインクジェット記録媒体。  
7. 前記記録層が、塗工後の湿潤状態にある塗工層に、該塗工層中の前記ポリビニルアルコールを凝固する作用を持つ処理液を塗布し、該塗工層が湿潤状態にあるうちに該塗工層を加熱した鏡面ドラムの表面に圧着して乾燥することにより形成された光沢層である、請求項 1 に記載されたインクジェット記録媒体。  
20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03870

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B41M5/00, B41J2/01

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-211248 A (Nippon Kako Seishi Kabushiki Kaisha), 02 August, 2000 (02.08.00), Claims; Par. Nos. [0030] to [0036], [0047] (Family: none)	1-3, 5-7 4
X Y	JP 2000-141868 A (Nippon Kako Seishi Kabushiki Kaisha), 23 May, 2000 (23.05.00), Claims; Par. Nos. [0030] to [0036], [0047] (Family: none)	1-3, 5, 6 4, 7
Y	JP 2002-11936 A (Nissinbo Industries, Inc.), 15 January, 2002 (15.01.02), Claims; Par. Nos. [0013] to [0016] (Family: none)	1, 4

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 June, 2003 (13.06.03)Date of mailing of the international search report  
01 July, 2003 (01.07.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03870

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-62314 A (Nippon Kako Seishi Kabushiki Kaisha, Hitachi Maxell, Ltd.), 29 February, 2000 (29.02.00), Claims; Par. Nos. [0026] to [0030], [0042] (Family: none)	1, 4, 7
A	JP 2001-10218 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 16 January, 2001 (16.01.01), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 2002-29145 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 29 January, 2002 (29.01.02), Full text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C1' B41M5/00, B41J2/01

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C1' B41M5/00, B41J2/01

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-211248 A(日本加工製紙株式会社)	1-3, 5-7
Y	2000. 08. 02, 特許請求の範囲, 【0030】～【0036】, 【0047】(ファミリーなし)	4
X	JP 2000-141868 A(日本加工製紙株式会社)	1-3, 5, 6
Y	2000. 05. 23, 特許請求の範囲, 【0030】～【0036】, 【0047】(ファミリーなし)	4, 7
Y	JP 2002-11936 A(日清紡績株式会社) 2002. 01. 15, 特許請求の範囲, 【0013】～【0016】	1, 4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 06. 03

国際調査報告の発送日

01.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤井 黙

2H 9121

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	(ファミリーなし)  JP 2000-62314 A(日本加工製紙株式会社, 日立マクセル株式会社) 2000. 02. 29, 特許請求の範囲, 【0026】～【0030】, 【0042】(ファミリーなし)	1, 4, 7
A	JP 2001-10218 A(日立マクセル株式会社) 2001. 01. 16, 全文(ファミリーなし)	1-7
A	JP 2002-29145 A(ダイセル化学工業株式会社) 2002. 01. 29, 全文(ファミリーなし)	1-7